

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2004年6月10日 (10.06.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/047982 A1

(51)国際特許分類<sup>7</sup>: B01J 23/20, C07C 67/08, 69/14

(DOMEN,Kazunari) [JP/JP]; 〒228-0803 神奈川県 相模原市 相模大野 4-2-3-1 201 Kanagawa (JP).  
原亨和 (HARA,Michikazu) [JP/JP]; 〒231-0838 神奈川県 横浜市 中区豆戸口 179-3 Kanagawa (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2003/007614

(74)代理人: 宮本晴視 (MIYAMOTO,Harumi); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目19番14号 邦楽ビル7階 Tokyo (JP).

(22)国際出願日: 2003年6月16日 (16.06.2003)

(81)指定国(国内): CA, US.

(25)国際出願の言語: 日本語

(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26)国際公開の言語: 日本語

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(30)優先権データ:  
特願 2002-340340

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

2002年11月25日 (25.11.2002) JP

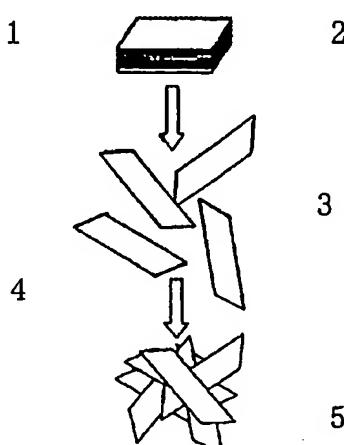
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒332-0012埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 堂免一成

(54)Title: NOVEL SOLID ACID CATALYST

(54)発明の名称: 新規固体酸触媒



(57)Abstract: A solid acid catalyst which is represented by  $\text{HTixNb}_y\text{O}_z$ , wherein  $x$  is  $1.1 < x < 1.2$  and  $y$  is  $0.9 > y > 0.8$ , has a  $\text{Ti}/\text{Nb}$  atomic ratio( $z$ ) of  $1 < z < 1.5$ , and has been produced by subjecting a cation-exchangeable lamellar metal oxide composed of polyanion nano-sheets comprising lamellar metal oxide layers of titanium niobate being arranged regularly while sandwiching an alkali metal cation between them to the proton exchange of the alkali metal cation by the use of an inorganic acid or an organic acid prepared into a 0.0001 M to 1 M solution, and then inserting a cation selected from the group consisting of an organic amine and an organic ammonium between the resulting proton-exchanged layers, to thereby delaminate the laminated layers temporarily and prepare an aqueous colloid solution comprising metal oxide sheets having the organic amine or organic ammonium adsorbed thereon, and then adding an inorganic acid or an organic acid prepared into a 0.0001 M to 1 M solution to the colloid solution, to thereby exchange the organic amine or organic ammonium with a proton and simultaneously coagulate the resultant products onto the titanium niobate nano-sheet.

(57)要約: アルカリ金属カチオンを挟んでチタンニオブ酸の層状金属酸化物層からなるポリアニオノナノシートが規則正しく積層しているカチオン交換性層状金属酸化物を0.0001M~1Mに調整された無機酸あるいは有機酸により前記アルカリ金属カチオンをプロトン交換し、次いで前記プロトン交換体の層間に有機アミン及び有機アンモニウムからなる群から選択されるカチオンを挿入し積層している各層を一旦剥離し、前記有機アミンまたは有機アンモニウムカチオンが吸着した金属酸化物シートのコロイド水溶液を得、次いで前記コロイド水溶液に0.0001M~1Mに調整された無機酸あるいは有機酸を加え前記有機アミンまたは有機アンモニウムカチオンをプロトン交換すると共にチタンニオブ酸ナノシートに凝集させることによって得られた $\text{Ti}/\text{Nb}$ 原子比 $z$ が $1 < z < 1.5$ の $\text{HTixNb}_y\text{O}_z$ 〔 $x$ が $1.1 < x < 1.2$ であり、 $y$ が $0.9 > y > 0.8$ である〕で表される固体酸触媒。

WO 2004/047982 A1

## 明細書

## 新規固体酸触媒

## 技術分野

本発明は、アルカリ金属イオンを含むチタンニオブ酸層状金属酸化物アニオンナノシートを原料とし、該シートをプロトン交換体に変換し、プロトン交換体を有機アミンまたは有機アンモニウムカチオン交換すると共に、該層を剥離しコロイド溶液とし、次いで該コロイド溶液を調整されたプロトン酸により再凝集させてプロトン交換して得られた  $Ti/Nb$  の比  $z$  が  $1.1 < z < 1.5$  の範囲である新規な固体酸触媒に関する。

## 背景技術

真に環境と調和した化学合成の実現は、エネルギー問題、環境問題の反省に立って 21 世紀の科学技術を構築する上で基本テーマである。炭素と炭素を結合させる有機反応の多くはルイス酸触媒により進行する。この様な中で、前記触媒の活性を維持しつつ、安全な溶媒である水中において固有の反応を特異的に進行させる酸触媒の設計、構築は前記テーマの実現に不可欠の要素である。前記テーマを考慮して様々なルイス酸触媒、ブレンステッド酸触媒、およびこれらの複合型触媒の開発研究に多くの研究者が携わり高活性な“スーパー酸触媒”の開発に努力が払われている。これらの開発により従来技術では困難であった、エステル脱水縮合、アミド脱水

縮合などの触媒反応が実現している。

この様な中で、ゼオライト、ペルフルオロスルホン酸樹脂などの固体酸触媒は反応系からの回収、再利用が容易であることから酸触媒として注目されており、有機反応を有効に進行させる固体触媒としてポリスチレン樹脂にペンタフルオロフェニルビス（トリフリル）メタン（ $C_6F_5CH_2F_2$ ）を担持させた“スーパー酸触媒”が提案されている（Ishihara,K;Hasegawa,A;Yamamoto,H.Angew.Che m.Int.Ed.2001,40,4077.、文献1）。

これに対し、本発明者らは固体酸触媒をポリアニオンナノシートから構築することを検討してきた。日本化学会第81春季年会（2002）「講演予稿集Ⅰ」社団法人日本化学会、平成14年3月11日発行、第165頁（3C5-31）（文献2）において、ポリアニオンナノシートを用い、自己組織化超分子の構築によりナノレベルで構造が制御され、液相エステル化反応をより特異的に制御できる固体酸触媒の設計することが試みられている。しかしながら、ここではTi/Nb = 1およびTi/Nb = 2の層状金属酸化物のシートを剥離・再凝集して得られた固体酸触媒が提案されているだけであり、Ti/Nbの元素比と固体酸触媒活性、特に液相エステル化反応における活性については全く言及していない。また、第90回触媒討論会「討論会A予稿集」触媒学会、平成14年9月10日発行、第183頁（4E09）（文献3）においては、Ti/Nbの元素比と固体酸触媒活性について言及しているが、Ti/Nb = 0.818と1より小さい値において活性であることを発表している。

本発明の課題は、アルカリ金属カチオンを層間に持つポリアニオ

ンナノシート、特にチタン、ニオブ、アルカリ金属を含む層状金属酸化物から前記從来提案の固体酸触媒より活性で、高性能な固体酸触媒を提供することである。前記課題を解決するために、本発明者は、 $Ti/Nb$ の元素比と固体酸触媒活性について一層詳細に検討すべく、チタンおよびニオブの配合量を変えたチタン、ニオブ、アルカリ金属を含む層状金属酸化物を合成し、これを、プロトン交換、有機アミンまたは有機アンモニウムカチオン交換、層の剥離、酸を加えた二次元再凝集シートを作製し、前記二次元再凝集シートを用いて液相エステル化反応を試みるという多くの試行錯誤の実験をしたところ、 $Ti/Nb$ 比 $z$ が $1.1 < z < 1.5$ 、特に $z$ が $1.2 < z < 1.4$ において極めて活性な固体酸触媒となることが確認され、前記課題を解決することが出来た。

#### 発明の開示

本発明第1は、(1)アルカリ金属カチオンを挟んでチタンニオブ酸の層状金属酸化物層からなるポリアニオンナノシートが規則正しく積層しているカチオン交換性層状金属酸化物を $0.0001M \sim 1M$ に調整された無機酸あるいは有機酸により前記アルカリ金属カチオンをプロトン交換し、次いで前記プロトン交換体の層間に有機アミン及び有機アンモニウムからなる群から選択されるカチオンを挿入し積層している各層を一旦剥離して、前記有機アミンまたは有機アンモニウムカチオンが吸着した金属酸化物シートのコロイド水溶液を得、次いで前記コロイド水溶液に $0.0001M \sim 1M$ に調整された無機酸あるいは有機酸を加え前記有機アミンまたは有機アンモニウムカチオンをプロトン交換すると共にチタ

ンニオブ酸ナノシートに凝集させることによって得られた Ti / Nb 原子比 z が  $1 < z < 1.5$  の  $\text{HTi}_x\text{Nb}_y\text{O}_6$  [x が 1.1 < x < 1.2 であり、y が 0.9 > y > 0.8 である] で表される固体酸触媒である。好ましくは、(2) 前記 Ti / Nb 原子比 z が  $1.2 < z < 1.4$  である前記固体酸触媒であり、より好ましくは、(3) 有機アミンまたは有機アンモニウムがエチルアミン、プロピルアミン、およびテトラブチルアンモニウムからなる群から選択される前記(1) または(2) に記載の固体酸触媒であり、一層好ましくは、(4) 凝集チタンニオブ酸ナノシートの表面積は原料のカチオン交換性層状金属酸化物プロトン交換体の表面積の 10 倍以上で  $60 \sim 150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であることを特徴とする前記(1)、(2) または(3) の固体酸触媒である。

本発明の第 2 は、前記(1) ~ (4) の固体酸触媒からなるエステル脱水縮合触媒である。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、1 から 5 で表される固体酸触媒の合成の工程図である。1 は、層状金属酸化物を無機酸あるいは有機酸の水溶液中で層間アルカリイオンをプロトンと交換するプロトン化工程、2 は、前記層状金属酸化物プロトン交換体の層間に、有機アミンまたは有機アンモニウムカチオンを挿入し、剥離及びコロイドを形成し、剥離アニオンナノシート(図 1 の 2. および 3.) し、剥離アニオンナノシート 3 とする工程、4 は、前記剥離したコロイド溶液に無機酸あるいは有機酸を加え吸着していた有機物カチオンをプロトンと交換すると共に、固体酸触媒 5 を構成するナノシートに再

凝集させる工程である。

第2図は、実施例1、2、比較例1および2の固体酸触媒合成用の層状金属酸化物〔下から比較例1(1C)、実施例1(1)、実施例2(2)実施例3(3)及び比較例2(2C)の順〕並びに合成された固体酸触媒の粉末X線回折である。

第3図は、実施例1、2、比較例1および2で合成された固体酸触媒をエステル化脱水触媒として用い6時間反応させた時に触媒活性と触媒組成中のTi数との関連を示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説明する。

A. 本発明の固体酸触媒を合成する層状金属酸化物は、Ti<sup>+</sup>、Nb<sup>+</sup>イオン、アルカリ金属イオンの金属イオンの塩、酸化物、高分子等からなる前駆体を空气中500°C～1500°Cで焼成することにより合成される。

B. 固体酸触媒の合成の工程を第1図に示す。該工程は、

1. 前記A. で得られた層状金属酸化物を0.0001M～1Mの無機酸あるいは有機酸の水溶液中で層間アルカリイオンをプロトンと交換する工程(第1図の1.)、

2. 前記層状金属酸化物プロトン交換体の層間に、前記層状金属酸化物プロトン交換体の物質量の10倍未満の有機アミンまたは有機アンモニウムカチオンを挿入(第1図の2. および3.)し、一旦カチオン交換性層状金属酸化物から前記有機アミンまたは有機アンモニウムカチオン吸着したコロイドとして剥離し(第1図の2. および3.)コロイド溶液を形成させる工程、および

3. 前記剥離したコロイド溶液に0.0001M～1Mの無機酸あるいは有機酸を加え吸着していた有機物カチオンをプロトンと交換すると共に、チタンニオブ酸ナノシートに凝集させる工程（第1図の4.）、よりなる。

前記各工程は室温で進行させることが出来る。

C. 前記固体酸触媒を合成するプロトン化工程において使用される酸としては、無機および有機の何れの酸も使用可能である。

D. 前記固体酸触媒の合成工程で用いられる有機アミンとしては、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等のアルキルアミン類、または有機アンモニウムとしては、テトラブチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン等の4級アルキルアンモニウムカチオンが使用される。

#### 実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、この例示により本発明が限定的に解釈されるものではない。

#### 測定機器；

A. 固体酸触媒合成用の層状金属酸化物、合成された固体酸触媒の粉末X線回折は株式会社リガク社製の粉末X線回折装置を用いて測定した。

B. 合成された固体酸触媒の表面積は、COULTER社製の表面積測定器を用いて測定した。

#### 実施例 1

物質量比1.1：1.1：0.9で $K_2CO_3$ 、 $TiO_2$ 、 $Nb_2O_5$

粉末を混合し、混合物を空気中 800°C で 12 時間焼成することによって層状金属酸化物  $K_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$  の粉末を得た。 $K_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$  の粉末 X 線回折を第 2 図に示す。 $K_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$  の粉末の表面積は  $1 m^2 g^{-1}$  であった。 $K_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$  粉末 2 g を 1 M 硝酸水溶液 200 mL に分散し 14 日間浸透させた後、ろ過することによって層状金属酸化物プロトン交換体  $H_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$  の粉末を得た。 $H_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$  粉末 2 g を 150 mL の蒸留水に分散し、これに 15% 水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を加えて水溶液の pH を 8 ~ 11 にし、攪拌した。攪拌の間、15 wt % 水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を添加することによって水溶液の pH を 8 ~ 11 に維持した。24 時間の攪拌の後、白色の懸濁液を得た。この懸濁液を 3000 r.p.m で 10 分間遠心分離を行い、テトラブチルアンモニウムカチオンが吸着した  $Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$  シートのコロイド水溶液を上澄みとして分離した。 $Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$  シートのコロイド水溶液 30 mL に 0.1 M 硝酸水溶液 20 mL を加えると  $Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$  シートのコロイドは沈殿し、 $H_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$  シートの凝集体が得られた。 $H_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$  シート凝集体の表面積は  $153 m^2 g^{-1}$  であった。

上記  $H_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$  シート凝集体を 150°C で 1 時間真空排気した後、アルゴン雰囲気下の酢酸 0.1 mol とエチルアルコール 0.1 mol の混合溶液に添加し、70°C で 6 時間攪拌し、反応後に酸触媒反応によって生成する酢酸エチルの生成量をガスクロマトグラフで調べた。6 時間の反応で生成する酢

酸エチルの量を第3図に示す。 $H_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.85}O_5$ シートの凝集体における酢酸エチルの生成速度は $H_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$ の約1.1倍となっていることがわかった。

## 実施例2

物質量比1.15:1.15:0.85で $K_2CO_3$ 、 $TiO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 粉末を混合し、混合物を空气中800°Cで12時間焼成することによって層状金属酸化物 $K_{1.15}Ti_{1.15}Nb_{0.85}O_5$ の粉末を得た。 $K_{1.15}Ti_{1.15}Nb_{0.85}O_5$ の粉末X線回折を第2図に示す。 $K_{1.15}Ti_{1.15}Nb_{0.85}O_5$ の粉末の表面積は $1 m^2 g^{-1}$ であった。 $K_{1.15}Ti_{1.15}Nb_{0.85}O_5$ 粉末2gを1M硝酸水溶液200mLに分散し14日間浸透させた後、ろ過することによって層状金属酸化物プロトン交換体 $H_{1.15}Ti_{1.15}Nb_{0.85}O_5$ の粉末を得た。 $H_{1.15}Ti_{1.15}Nb_{0.85}O_5$ 粉末2gを150mLの蒸留水に分散し、これに15wt%水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を加えて水溶液のpHを8~11にし、攪拌した。攪拌の間、15wt%水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を添加することによって水溶液のpHを8~11に維持した。24時間の攪拌の後、白色の懸濁液を得た。この懸濁液を3000r.p.mで10分間遠心分離を行い、テトラブチルアンモニウムカチオンが吸着した $Ti_{1.15}Nb_{0.85}O_5$ シートのコロイド水溶液を上澄みとして分離した。 $Ti_{1.15}Nb_{0.85}O_5$ シートのコロイド水溶液30mLに0.1M硝酸水溶液20mLを加えると $Ti_{1.15}Nb_{0.85}O_5$ シートのコロイドは沈殿し、 $H_{1.15}Ti_{1.15}Nb_{0.85}O_5$ シートの凝集体が得られた。

$\text{O}_5$ シート凝集体の表面積は $143\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であった。

上記 $\text{H}_{1.15}\text{Ti}_{1.15}\text{Nb}_{0.85}\text{O}_5$ シート凝集体を $150^\circ\text{C}$ で1時間真空排気した後、アルゴン雰囲気下で酢酸を $0.1\text{ mol}$ とエチルアルコールを $0.1\text{ mol}$ の混合溶液に添加し、 $70^\circ\text{C}$ で6時間攪拌し、反応後に酸触媒反応によって生成する酢酸エチルの生成量をガスクロマトグラフで調べた。6時間の反応で生成する酢酸エチルの量を第3図に示す。 $\text{H}_{1.15}\text{Ti}_{1.15}\text{Nb}_{0.85}\text{O}_5$ シートの凝集体における酢酸エチルの生成速度は $\text{H}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{Nb}_{1.0}\text{O}_5$ の約1.3倍となっていることがわかった。

### 実施例 3

物質量比 $1.2 : 1.2 : 0.8$ で $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粉末を混合し、混合物を空気中 $800^\circ\text{C}$ で12時間焼成することによって層状金属酸化物 $\text{K}_{1.2}\text{Ti}_{1.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_5$ の粉末を得た。 $\text{K}_{1.2}\text{Ti}_{1.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_5$ の粉末X線回折を第2図に示す。 $\text{K}_{1.2}\text{Ti}_{1.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_5$ の粉末の表面積は $1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であった。 $\text{K}_{1.2}\text{Ti}_{1.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_5$ 粉末 $2\text{ g}$ を $1\text{ M}$ 硝酸水溶液 $200\text{ mL}$ に分散し14日間浸透させた後、ろ過することによって層状金属酸化物プロトン交換体 $\text{H}_{1.2}\text{Ti}_{1.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_5$ の粉末を得た。 $\text{H}_{1.2}\text{Ti}_{1.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_5$ 粉末 $2\text{ g}$ を $150\text{ mL}$ の蒸留水に分散し、これに $15\text{ wt\%}$ 水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を加えて水溶液のpHを $8 \sim 11$ にし、攪拌した。攪拌の間、 $15\text{ wt\%}$ 水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を添加することによって水溶液のpHを $8 \sim 11$ に維持した。24時間の攪拌の後、白色の懸濁液を得た。この懸濁液を $300\text{ rpm}$ で10分間遠心分離を行い、

## 10

テトラブチルアンモニウムカチオンが吸着した  $Ti_{1.2}Nb_{0.8}O_5$ -シートのコロイド水溶液を上澄みとして分離した。  $Ti_{1.2}Nb_{0.8}O_5$ -シートのコロイド水溶液 30 mL に 0.1 M 硝酸水溶液 20 mL を加えると  $Ti_{1.2}Nb_{0.8}O_5$ -シートのコロイドは沈殿し、  $H_{1.2}Ti_{1.2}Nb_{0.8}O_5$  シート凝集体が得られた。 $H_{1.2}Ti_{1.2}Nb_{0.8}O_5$  シート凝集体の表面積は  $110 m^2 g^{-1}$  であった。

上記  $H_{1.2}Ti_{1.2}Nb_{0.8}O_5$  シート凝集体を 150 °C で 1 時間真空排気した後、アルゴン雰囲気下の酢酸 0.1 mol とエチルアルコール 0.1 mol の混合溶液に添加し、70 °C で 6 時間攪拌し、反応後に酸触媒反応によって生成する酢酸エチルの生成量をガスクロマトグラフで調べた。6 時間の反応で生成する酢酸エチルの量を第 3 図に示す。

## 比較例 1

物質量比 1.0 : 1.0 : 1.0 で  $K_2CO_3$ 、 $TiO_2$ 、 $Nb_2O_5$  粉末を混合し、混合物を空気中 800 °C で 12 時間焼成することによって層状金属酸化物  $K_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$  の粉末を得た。 $K_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$  の粉末 X 線回折を第 2 図に示す。 $K_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$  の粉末の表面積は  $1 m^2 g^{-1}$  であった。 $K_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$  粉末 2 g を 1M 硝酸水溶液 200 mL に分散し 14 日間浸透させた後、ろ過することによって層状金属酸化物プロトン交換体  $H_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$  の粉末を得た。 $H_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$  粉末 2 g を 150 mL の蒸留水に分散し、これに 15 wt % 水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を加えて水溶液の

## 11

pHを8～11にし、攪拌した。攪拌の間、15wt%水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を添加することによって水溶液のpHを8～11に維持した。24時間の攪拌の後、白色の懸濁液を得た。この懸濁液を3000rpmで10分間遠心分離を行い、テトラブチルアンモニウムカチオンが吸着した $Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$ シートのコロイド水溶液を上澄みとして分離した。 $Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$ シートのコロイド水溶液30mLに0.1M硝酸水溶液20mLを加えると $Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$ シートのコロイドは沈殿し、 $H_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$ シート凝集体が得られた。 $H_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$ シート凝集体の表面積は $143\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であった。

上記 $H_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$ シート凝集体を150°Cで1時間真空排気した後、アルゴン雰囲気下の酢酸0.1molとエチルアルコール0.1molの混合溶液に添加し、70°Cで6時間攪拌し、反応後に酸触媒反応によって生成する酢酸エチルの生成量をガスクロマトグラフで調べた。6時間の反応で生成する酢酸エチルの量を第3図に示す。

## 比較例2

物質量比1.25:1.25:0.75で $K_2CO_3$ 、 $TiO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 粉末を混合し、混合物を空气中800°Cで12時間焼成することによって層状金属酸化物 $K_{1.25}Ti_{1.25}Nb_{0.75}O_5$ の粉末を得た。 $K_{1.25}Ti_{1.25}Nb_{0.75}O_5$ の粉末X線回折を第2図に示す。全域にわたっての $K_3Ti_5NbO_{14}$ に由来する不純物のピークが大きくなる一方、 $KTiNbO_5$ のピークが小さくなっていることが確認された。 $K_{1.25}Ti_{1.25}Nb_{0.75}O_5$ の粉末

## 1 2

の表面積は $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。 $\text{K}_{1.25}\text{Ti}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_6$ 粉末2gを1M硝酸水溶液200mLに分散し14日間浸透させた後、ろ過することによって層状金属酸化物プロトン交換体 $\text{H}_{1.25}\text{Ti}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_6$ の粉末を得た。 $\text{H}_{1.25}\text{Ti}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_6$ 粉末2gを150mLの蒸留水に分散し、これに15wt%水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を加えて水溶液のpHを8~11にし、攪拌した。攪拌の間、15wt%水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を添加することによって水溶液のpHを8~11に維持した。24時間の攪拌の後、白色の懸濁液を得た。この懸濁液を3000rpmで10分間遠心分離を行い、テトラブチルアンモニウムカチオンが吸着した $\text{Ti}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_6$ -シートのコロイド水溶液を上澄みとして分離した。 $\text{Ti}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_6$ -シートのコロイド水溶液30mLに0.1M硝酸水溶液20mLを加えると $\text{Ti}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_6$ -シートのコロイドは沈殿し、 $\text{H}_{1.25}\text{Ti}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_6$ シートの凝集体が得られた。 $\text{H}_{1.25}\text{Ti}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_6$ シート凝集体の表面積は $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。

上記 $\text{H}_{1.25}\text{Ti}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_6$ シート凝集体を150°Cで1時間真空排気した後、アルゴン雰囲気下の酢酸0.1molとエチルアルコール0.1molの混合溶液に添加し、70°Cで6時間攪拌し、反応後に酸触媒反応によって生成する酢酸エチルの生成量をガスクロマトグラフで調べた。6時間の反応で生成する酢酸エチルの量を第2図に示す。 $\text{H}_{1.25}\text{Ti}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_6$ シートの凝集体における酢酸エチルの生成速度は $\text{H}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{Nb}_{1.0}\text{O}_6$ とより低いことが確認された。明らかに原料中に生じた不純物相

## 1 3

$K_3Ti_8O_{17}$ が酸触媒能を低下させていることがわかった。

### 産業上の利用可能性

以上述べたように、本発明によりチタンニオブ酸ナノシート凝集体に含まれる  $Ti/Nb$  原子比  $z$ 、および  $Ti$  数を制御することに脱水反応の触媒として実用可能な固体酸触媒を提供できたという優れた効果がもたらされる。また、これらは、ポリアニオンナノシートを異種の金属イオンあるいはカチオン性錯体で修飾することによって、容易に触媒の多機能化を設計できるという、発展性のある基本材料としても有用である。

## 14

## 請求の範囲

1. アルカリ金属カチオンを挟んでチタンニオブ酸の層状金属酸化物層からなるポリアニオンナノシートが規則正しく積層しているカチオン交換性層状金属酸化物を0.0001M~1Mに調整された無機酸あるいは有機酸により前記アルカリ金属カチオンをプロトン交換し、次いで前記プロトン交換体の層間に有機アミン及び有機アンモニウムからなる群から選択されるカチオンを挿入し積層している各層を一旦剥離し、前記有機アミンまたは有機アンモニウムカチオンが吸着した金属酸化物シートのコロイド水溶液を得、次いで前記コロイド水溶液に0.0001M~1Mに調整された無機酸あるいは有機酸を加え前記有機アミンまたは有機アンモニウムカチオンをプロトン交換すると共にチタンニオブ酸ナノシートに凝集させることによって得られたTi/Nb原子比zが $1 < z < 1.5$ のHTixNyO<sub>5</sub>〔xが1.1<x<1.2であり、yが0.9>y>0.8である〕で表される固体酸触媒。
2. Ti/Nb原子比zが1.2<z<1.4である請求の範囲1に記載の固体酸触媒。
3. 有機アミンまたは有機アンモニウムがエチルアミン、プロピルアミン、およびテトラブチルアンモニウムからなる群から選択される請求の範囲1に記載の固体酸触媒。
4. Ti/Nb原子比zが1.2<z<1.4であり、有機アミンまたは有機アンモニウムがエチルアミン、プロピルアミン、およびテトラブチルアンモニウムからなる群から選択される請求

## 15

の範囲項 1 記載の固体酸触媒。

5. 凝集チタンニオブ酸ナノシートの表面積は原料のカチオン交換性層状金属酸化物プロトン交換体の表面積の 10 倍以上で  $60 \sim 150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の固体酸触媒。

6.  $\text{Ti}/\text{Nb}$  原子比  $z$  が  $1.2 < z < 1.4$  であり、凝集チタンニオブ酸ナノシートの表面積が原料のカチオン交換性層状金属酸化物プロトン交換体の表面積の 10 倍以上で  $60 \sim 150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  である請求の範囲 1 に記載の固体酸触媒。

7.  $\text{Ti}/\text{Nb}$  原子比  $z$  が  $1.2 < z < 1.4$  であり、有機アミンまたは有機アンモニウムがエチルアミン、プロピルアミン、およびテトラブチルアンモニウムからなる群から選択され、凝集チタンニオブ酸ナノシートの表面積が原料のカチオン交換性層状金属酸化物プロトン交換体の表面積の 10 倍以上で  $60 \sim 150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  である請求の範囲 1 に記載の固体酸触媒。

8. 請求の範囲 1 の固体酸触媒からなるエステル脱水縮合触媒。

9. 請求の範囲 2 の固体酸触媒からなるエステル脱水縮合触媒。

10. 請求の範囲 3 の固体酸触媒からなるエステル脱水縮合触媒。

11. 請求の範囲 4 の固体酸触媒からなるエステル脱水縮合触媒。

12. 請求の範囲 5 の固体酸触媒からなるエステル脱水縮合触媒。

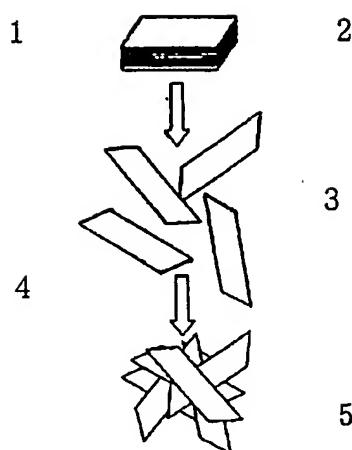
13. 請求の範囲 6 の固体酸触媒からなるエステル脱水縮合触媒。

1 6

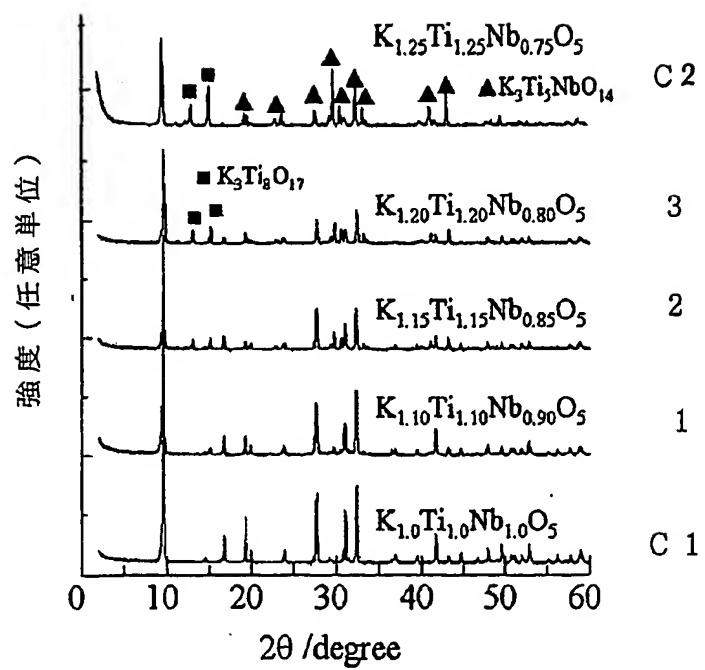
14. 請求の範囲 7 の固体酸触媒からなるエステル脱水縮合触媒。

1 / 2

第 1 図

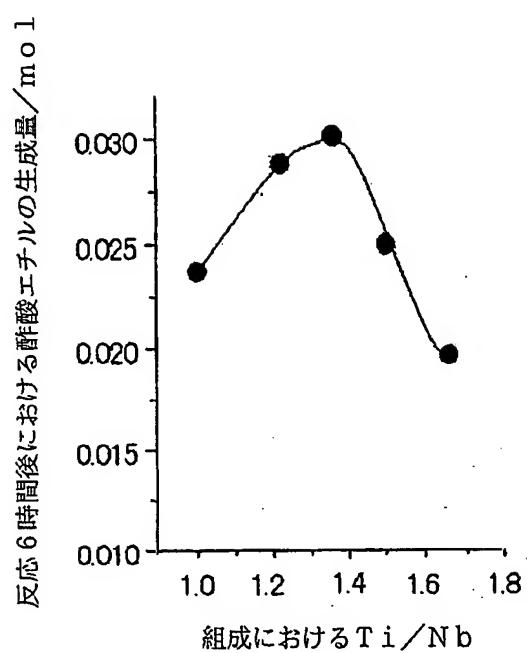


第 2 図



2 / 2

第3図



## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I.P.C.））

Int. Cl' B01J23/20, C07C67/08, C07C69/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I.P.C.））

Int. Cl' B01J21/00-38/74

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JST Plus, JST7580

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	吉田猛美他, 新規2次元固体酸遷移金属酸化物シートによる各種触媒反応の検討, 日本化学会第81春季年会-講演予稿集I, 2002.03.11, p.165	1-14
X	原亨和他, 固体酸としての金属酸化物ナノシート, 触媒, 2002.06.10, Vol. 44, No. 4, p. 240-245	1-14
X	高垣敦他, チタンニオブ酸化物シートの構造と固体酸性, 第90回触媒討論会 討論会A予稿集, 2002.09.10, p.183	1-14

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願
- 日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.08.03

国際調査報告の発送日

02.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

増山 淳子

4G 3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416